RGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro



(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C11D 1/52, 1/66, 1/94

**A1** 

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/24535

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

20. Mai 1999 (20.05,99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/06893

(22) Internationales Anmeldedatum: 30. Oktober 1998 (30.10.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 49 560.5

10. November 1997 (10.11.97) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEES, Udo [DE/DE]: Saarner Strasse 27, D-47269 Duisburg (DE). WACHTER, Rolf [DE/DE]; Clausthal-Zellerfelder-Strasse 48, D-40595 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC. NL, PT, SE).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: SKIN-FRIENDLY WASHING UP DETERGENTS

(54) Bezeichnung: HAUTFREUNDLICHE HANDGESCHIRRSPÜLMITTEL

#### (57) Abstract

The invention relates to skin-friendly washing up detergents by hand, consisting of aqueous tenside preparations or concentrates. The detergents are obtained using at least one ceramide and/or ceramide derivative and/or pseudoceramide as the skin-care component, a tenside or tenside mixture and optionally, at least one non-tenside component and water. The pseudoceramides are selected from the following classes of compounds: a) esters of alkyl succinic acid with fatty alcohols, b) fatty acid-N-alkylpolyhydroxyalkyl amides, c) N-acylated mono- and/or bis-amino acid oligohydroxyalkyl amides, d) esters of fatty acids with hydroxyalkyl glucosides, e) esters of N-disubstituted dicarboxylic acid amides with alcohols, f) esters of N-disubstituted alkyl succinic acid with alcohols, g) disubstituted amides of hydroxycarboxylic acid esters or lactones, h) acylated sugar monoacid fatty alkyl amides, i) oligohydroxydicarboxylic acid derivatives and j) dicarboxylic acid ester derivatives with a diacyloxypropyl radical.

#### (57) Zusammenfassung

Hautfreundliche Handgeschirrspülmittel in Form wäßriger Tensidzubereitungen oder Konzentrate, wenn wenigstens ein Ceramid und/oder Ceramidderivat und/oder Pseudoceramid zur Hautschonung, ein Tensid oder eine Tensidmischung und gegebenenfalls mindestens eine Nicht-Tensid-Komponente sowie Wasser verwendet werden, wobei die Pseudoceramide aus den Verbindungsklassen a) Ester der Alkylbernsteinsäure mit Fettalkoholen, b) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide, c) N-acylierte Mono- und/oder Bis-aminosäureoligohydroxyalkylamide, d) Ester von Fettsäuren mit Hydroxyalkylglucosiden, e) Ester von N-disubstituierten Dicarbonsäureamiden mit Alkoholen, f) Ester von N-disubstituierten Alkylbernsteinsäureamiden mit Alkoholen, g) Disubstituierte Amide von Hydroxycarbonsäureestern oder Lactonen, h) acylierte Zuckermonosäurefettalkylamide, i) Oligohydroxydicarbonsäurederivate und j) Dicarbonsäureesterderivate mit einem Diacyloxypropylrest ausgewählt sind.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AΤ	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑÜ	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	ТJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
· BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		2111040#6
CN	China	KR	Republik Korea	PТ	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	ŁK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

-1-

## "Hautfreundliche Handgeschirrspülmittel"

Die Erfindung betrifft wäßrige hautfreundliche Tensidzubereitungen oder Konzentrate, insbesondere für das manuelle Geschirrspülen, aus Ceramiden, Ceramidderivaten und/oder Pseudoceramiden oder Mischungen von Ceramiden, Ceramidderivaten bzw. Pseudoceramiden und Tensiden sowie deren Verwendung.

An manuelle Geschirrspülmittel stellen die Verbraucher besondere Ansprüche, sowohl die Spülleistung als auch die Hautfreundlichkeit betreffend. Es besteht daher ein dauerhafter Bedarf, die dermatologische Verträglichkeit von bewährten Spülmittelzusammensetzungen weiter zu verbessern. Zwei Lösungswege können verfolgt werden, um die Hautfreundlichkeit eines Spülmittels zu steigern. So kann man einerseits Spülmittelzusammensetzungen, die eine hohe Spülmittelleistung und dermatologische Vorteile aufweisen, formulieren, andererseits kann man aber auch bestimmte hautschonende Substanzen zu bekannten Tensidzusammensetzungen hinzufügen.

Aus der Literatur sind Ceramide als lipophile Amidkomponenten der Myelinschicht bekannt (Römpp Chemie Lexikon Bd. 1, 9. Auflage 1989, S. 623). Sie treten auch als Bestandteile der Lipidmembran in den Interzellularräumen des Stratum corneum auf. Durch diese biologische Eigenschaft sind Ceramide auch als Komponenten kosmetischer Präparate eingesetzt worden. Sie rufen in dieser Anwendung eine nachweisbare Oberflächenverbesserung der Haut hervor.

Aus dem Dokument "GlycoCERAMIDES" (SÖFW-Journal 1995, 121, 566-580) sind dermatologisch wirksame Substanzen aus der Klasse der Ceramide oder ihrer Derivate, z.B. Glykosylceramide, als Bestandteile kosmetischer Produkte zur topischen Behandlung bekannt.

Aus den Ausführungen von Imokawa et al. (*J. Soc. Cosm. Chem.* **1989**, *40*, 273-285) sind die positiven kosmetischen Auswirkungen beim Einsatz synthetischer Verbindungen, die mit den Ceramiden strukturell und funktionell verwandt sind (sogenannte Pseudoceramide), zu entnehmen. Sie schützen als Bestandteile kosmetischer Präparate gegen die Austrocknung der Haut.

Die komplexe Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Handgeschirrspülmittel zur Verfügung zu stellen, die sich durch eine hohe Spülleistung, Schmutzdispergierver-

mögen und Schaumkraft auszeichnen, jedoch gleichzeitig eine optimale Hautfreundlichkeit und -verträglichkeit aufweisen.

Experimentell wurde überraschenderweise herausgefunden, daß Zusätze von Ceramiden, Ceramidderivaten und/oder Pseudoceramiden zu Tensidzusammensetzungen

- a) mit anionischen Tensiden und/oder
- b) amphoteren Tensiden oder/und optional
- c) mit nichtionischen Tensiden

für das manuelle Geschirrspülen die hohe Spülleistung der Tensidkomponenten nicht beeinträchtigen und gleichzeitig hautschonende und hautmilde Wirkung haben.

Durch die vorliegende Erfindung werden also die synergistischen Effekte der Tensidkomponenten beim Spülen erhalten, während die hinzugefügten Ceramide, Ceramidderivate und/oder Pseudoceramide positive dermatologische Eigenschaften entfalten.

Gegenstand der Erfindung ist also ein Handgeschirrspülmittel in Form einer wäßrigen Tensidzubereitung, die wenigstens ein Ceramid und/oder Ceramidderivat und/oder Pseudoceramid zur Hautschonung, ein Tensid oder eine Tensidmischung und gegebenenfalls mindestens eine Nicht-Tensid-Komponente sowie Wasser enthalten, wobei die Pseudoceramide aus den Verbindungsklassen

- a) Ester der Alkylbernsteinsäure mit Fettalkoholen,
- b) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide,
- c) N-acylierte Mono- und/oder Bis-aminosäureoligohydroxyalkylamide,
- d) Ester von Fettsäuren mit Hydroxyalkylglucosiden,
- e) Ester von N-disubstituierten Dicarbonsäureamiden mit Alkoholen,
- f) Ester von N-disubstituierten Alkylbernsteinsäureamiden mit Alkoholen,
- g) Disubstituierte Amide von Hydroxycarbonsäureestern oder Lactonen,
- h) acylierte Zuckermonosäurefettalkylamide,
- i) Oligohydroxydicarbonsäurederivate und
- j) Dicarbonsäureesterderivate mit einem Diacyloxypropylrest ausgewählt sind.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Ceramide sind Amidester einer langkettigen Fettsäure und des Sphingosins. Beim Sphingosin handelt es sich um einen Aminodiolrest (4-Sphingenin), der endständig einen langkettigen Alkylrest trägt. Typische Derivate der Ceramide sind die Glykoceramide, die an der endständigen OH-Gruppe des Ceramids Zuckerreste tragen (z.B. Glucoceramid als Cerebrosid, Sulfatide oder Ganglioside).

Bei den erfindungsgemäß einsetzbaren Pseudoceramiden handelt es sich um eine strukturell heterogene Verbindungsgruppe, die gleichwohl gewisse Ähnlichkeiten mit den Ceramiden haben und vergleichbare funktionelle Eigenschaften als Komponenten von kosmetischen Präparaten besitzen.

Erfindungsgemäß bevorzugte Pseudoceramide aus den Verbindungsklassen a) bis j) sind die nachstehend beschriebenen, aus den jeweils angegebenen deutschen Patentanmeldungen bekannten Verbindungen der Formeln (I) bis (XIII).

DE 42 38 032 Hautkonditionierende Bernsteinsäurederivate der Formel (I),

$$R^{1}O(C_{n}H_{2n}O)_{x}CO-CHR^{2}-CHR^{3}-CO(OC_{n}H_{2n})_{y}OR^{4}$$
(I)

in der R<sup>1</sup> eine Alkyl-, Alkenyl-, Mono- oder Dihydroxyalkyl- oder eine Hydroxyalkenylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen, eine der Gruppen R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff und die andere
eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 12 bis 22 C-Atomen, n die Zahl 2 oder 3, x und ymittlere Oxalkylierungsgrade, und zwar x von 0 bis 20 und y von 1 bis 20 und R<sup>4</sup> Wasserstoff oder eine Gruppe R<sup>1</sup>O-( $C_nH_{2n}O$ ) $_x$ -CO-CHR<sup>2</sup>-CHR<sup>3</sup>-CO- darstellt oder die gleiche Bedeutung wie R<sup>1</sup> hat;

erhältlich, indem man Alkylbernsteinsäureanhydride mit langkettigen, gegebenenfalls ethoxylierten Fettalkoholen umsetzt.

DE 43 26 958 Verwendung von Fettsäure-N-alkylglykosylamiden der Formel (II),

in der R¹CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen Glykosylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

als Synthetic Barrier Lipids in Hautpflegemitteln;

erhältlich, indem man Fettsäuremethylester mit längerkettigen Glucosylaminen kondensiert.

DE 43 26 959 Verwendung von Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide der Formel (II'),

in der R¹CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen, bevorzugt ein Glykosylrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere ein Glucosylrest, steht,

als Synthetic Barrier Lipids in Hautpflegemitteln;

erhältlich sind z.B. Fettsäure-N-alkylglucamide, indem man Fettsäureester mit längerkettigen Alkylglucamiden kondensiert.

**DE 43 41 451** N-acylierte Mono- und/oder Bis-aminosäureoligohydroxyalkylamide der Formel (IV),

in der R¹CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff oder einen Rest [A]–R⁵, R³ für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, R⁴ für einen Oligohydroxyalkylrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen oder einen Glykosylrest, A für eine lineare oder verzweigte, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R⁵ für Wasserstoff, einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Phenylrest, einen Indolylrest, einen Hydroxyrest, einen

Thiolrest, einen Thioalkylrest, einen Acyloxyrest, einen Amidrest, eine Aminogruppe oder einen NH–COR¹-Rest steht;

erhältlich, indem man Aminosäuren mit Säurechloriden umsetzt, die resultierenden N-acylierten Aminosäuren mit Chlorverbindungen in ihre Säurechloride überführt und diese dann mit sekundären Aminen kondensiert (Bsp.: N-Talgacylglycin-N-talgalkylglucosylamid).

**DE 44 01 102** Pseudoceramide, erhältlich, indem man Hydroxyalkylglucoside der Formel (V),

$$R^1O-[G]_p$$
 (V)

in der  $R^1$  für einen Hydroxyalkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht,

in Gegenwart saurer oder basischer Katalysatoren mit Fettsäuren bzw. Fettsäureestern, z.B. Methylestern, der Formel R<sup>2</sup>CO-OR<sup>3</sup>, in der R<sup>2</sup>CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen und R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, verestert bzw. umestert (Bsp.: 1,10-Decandiolglucosiddilaurat).

DE 44 02 929 Pseudoceramide der Formel (VI),

O O 
$$R^2$$
|| || || |
 $R^1O-C-[X]-C-N-R^3$  (VI)

in der R¹ für einen verzweigten Alkyl- und/oder Alkenyl- rest mit 12 bis 50 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, R³ für einen Hydroxyalkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 1 bis 10 Hydroxylgruppen oder einen Glykosylrest und X für einen linearen oder verzweigten Alkylenrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht;

erhältlich, indem man verzweigte primäre Alkohole mit Dicarbonsäureanhydriden acyliert, die Acylierungsprodukte mittels Chlorverbindungen in die Säurechloride bzw. gemischten Anhydride überführt und diese mit Hydroxyalkylaminen oder Glucosyl-aminen kondensiert (Bsp.: Hexadecylbernsteinsäureguerbetalkylester-N-methylsorbitylamid).

DE 44 03 258 Pseudoceramide der Formel (VII),

O O 
$$R^2$$
|| || || |
 $R^1Y-C-[X]-C-N-R^3$  (VII)

in der R<sup>1</sup> für einen linearen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, R<sup>3</sup> für einen Oligohydroxyalkylrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen oder einen Glykosylrest, X für einen linearen oder verzweigten Alkylenrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Y für Sauerstoff, Schwefel oder einen NR<sup>4</sup>-Rest und R<sup>4</sup> für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht;

erhältlich, indem man langkettige Fettalkohole mit Dicarbonsäureanhydriden acyliert, die Acylierungsprodukte mittels Chlorverbindungen in die Säurechloride bzw. gemischten Anhydride überführt und diese mit Hydroxyalkylaminen oder Glucosylaminen kondensiert (Bsp.: Hexadecylbernsteinsäurebehenylester-N-octadecylglucosylamid).

DE 44 04 175 Pseudoceramide der Formel (VIII),

in der R¹ für einen Rest eines Hydroxydicarbonsäurediesters mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Dicarbonsäurekomponente und jeweils 1 bis 30 Kohlenstoffatomen in den Alkoholkomponenten, R² für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, R³ für einen Hydroxyalkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 1 bis 10 Hydroxylgruppen oder einen Glykosylrest und X für einen linearen oder verzweigten Alkylenrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

wobei bevorzugt R<sup>1</sup> für den Rest eines Diesters der Äpfelsäure mit Fettalkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder eine Methylgruppe, R<sup>3</sup> für einen Hydroxyalkylrest mit 6 Kohlenstoffatomen und 5 Hydroxylgruppen oder einen Glucosylrest und X für eine Ethylengruppe steht;

erhältlich, indem man Hydroxydicarbonsäurediester (Basis Äpfel-, Citronen-, Weinsäure) mit Dicarbonsäureanhydriden acyliert, die Acylierungsprodukte mittels Chlorverbindungen in die Säurechloride bzw. gemischten Anhydride überführt und diese mit Hydroxyal-

kylaminen oder Glucosylaminen kondensiert (Bsp.: Bernsteinsäure-1,2-bis-stearyl[oxycarbonylethyl]ester-N-methylsorbitylamid).

DE 44 07 016 Pseudoceramide der Formeln (IXa/b),

in denen R¹ für einen linearen oder verzweigten Alkyl-und/oder Alkenylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, Y für Sauerstoff oder eine NR⁵-Gruppe, R² für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, R³ für einen Hydroxyalkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 1 bis 10 Hydroxylgruppen oder einen Glykosylrest, R⁴ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen und R⁵ für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.

wobei bevorzugt R<sup>1</sup> für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, Y für Sauerstoff, R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder eine Methylgruppe, R<sup>3</sup> für einen Hydroxyalkylrest mit 6 Kohlenstoffatomen und 5 Hydroxylgruppen oder einen Glucosylrest und R<sup>4</sup> für einen Alkyl und/oder Alkenylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen steht; erhältlich, indem man Alkylbernsteinsäuremonoester bzw. -amide mittels Chlorverbindungen in die Säurechloride bzw. gemischten Anhydride überführt und diese mit Hydroxyalkylaminen oder Glucosylaminen kondensiert (Bsp.: Hexadecylbernsteinsäuremonobehenylester-N-methylsorbitylamid).

DE 44 20 736 Pseudoceramide der Formel (X),

worin R¹CO für einen Hydroxyacylrest mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen und 2 bis 7 Hydroxygruppen steht und R² und R³ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe der Formel –R⁴–COO–R⁵ stehen, worin R⁴ für eine Alkylengruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, die eine weitere Estergruppe COO–R⁵ mit einer linearen oder verzeigten Alkylgruppe R⁶ mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen enthalten kann, und R⁵ eine

lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen ist, wobei mindestens zwei der Gruppen R², R³, R⁵ und R⁶ langkettige Reste mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen darstellen oder mindestens eine der Gruppen R², R³, R⁵ und R⁶ eine verzweigte Alkylgruppe ist, wobei die Verzweigungen mindestens 6 Kohlenstoffatomen aufweisen; erhältlich, indem man Hydroxycarbonsäureester bzw. Lactone mit ausgewählten Aminen kondensiert (Bsp.: N-D-Gluconoyl-L-asparaginsäure-ditalgalkylester).

**DE 44 21 208** Kosmetische und/oder pharmazeutische O/W-Emulsionen, erhältlich, indem man eine Ölphase enthaltend Pseudoceramide vom Typ der Alkylbernsteinsäureester der Formel (I')

$$R^{1}O(CH_{2}CH_{2}O)_{x}CO-CHR^{2}-CHR^{3}-CO(OCH_{2}CH_{2})_{y}OR^{4}$$
 (I')

in der  $R^1$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^4$  für Wasserstoff oder  $R^1$  und  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffen steht, mit der Maßgabe, daß höchstens einer dieser beiden Reste Wasserstoff bedeuten kann, und die Summe (x + y) für Zahlen von 1 bis 20 steht,

mit Wasser oberhalb der Phaseninversionstemperatur emulgiert.

DE 44 24 530 Pseudoceramide der Formel (III),

in der R¹CO für einen verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 8 bis 50 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, R³ für einen Hydroxyalkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 1 bis 10 Hydroxylgruppen oder einen Glykosylrest steht, mit der Maßgabe, daß die Summe der Kohlenstoffatome der Reste R¹ und R² mindestens 16 beträgt;

erhältlich, indem man verzweigte Carbonsäuren mittels Chlorverbindungen in die Säurechloride bzw. gemischten Anhydride überführt und diese mit Hydroxyalkylaminen oder Glucosylaminen kondensiert (Bsp.: Guerbetsäure-N-methylsorbitylamid).

DE 44 24 533 Oligohydroxydicarbonsäurederivate der Formel (XII),

worin  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, und  $R^2$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen,  $X^1$  und  $X^2$  gleich oder verschieden sind und für Sauerstoff oder eine NR<sup>4</sup>-Gruppe, worin R<sup>4</sup> Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder eine Hydroxygruppe und n für eine Zahl von 1 bis 5 stehen, wobei R<sup>3</sup> im Fall n = 1 eine Hydroxygruppe ist;

die man erhält, indem man Oligohydroxydicarbonsäuren mit langkettigen Alkoholen oder Aminen kondensiert (Bsp.: Schleimsäuredidodecylester).

**DE 44 30 851** Dicarbonsäureesterderivate mit einem Diacyloxypropylrest der Formeln (XIIIa/b),

in denen R¹ einen Poly-(C₂-C₃)-alkylenoxidrest mit 2 bis 20 Monomereneinheiten oder einen Oligohydroxyalkylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Hydroxygruppen, R² und R³ gleich oder verschieden sind und einen geradkettigen oder verzweigten, gestättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, X für einen linearen oder verzweigten Alkylenrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, der auch ungesättigt und Bestandteil eines Ringsystems sein kann, Sauerstoff, Schwefel, die Thionyl- oder Sulfonylgruppe, und Y Sauerstoff oder eine Gruppe NR⁴ bedeuten, wobei R⁴ für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oderHydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht;

erhältlich, indem man das Reaktionsprodukt aus Diglycerid und Bernsteinsäureanhydrid mittels Chlorverbindungen in die Säurechloride bzw. gemischten Anhydride überführt

-WO 99/24535 - 10 - PCT/EP98/06893

und diese mit Hydroxyalkylaminen oder Glucosylaminen kondensiert (Bsp.: Bernsteinsäure-1(2),3-distearoyl-2(1)-propylester-N-methylsorbitylamid).

DE 195 23 479 Verwendung von acylierten Zuckermonosäurefettalkylamiden der Formel (XI),

$$R^1$$
  
 $R^3$ -CO-O-CH<sub>2</sub>-(CHOH)<sub>n</sub>-CO-N-R<sup>2</sup> (XI)

in der  $R^1$  und  $R^3$  gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander einen für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen oder  $R^1$  für einen Rest mit der Formel - $CH_2$ -( $CHR^5$ )<sub>m</sub>-CO-O- $R^4$ , worin  $R^4$  einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen,  $R^5$  Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und M Zahlen von 1 bis 10 bedeuten,

 $\mathbb{R}^2$  für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und n für eine Zahl von 1 bis 5 stehen,

in Hautpflegemitteln. Die Herstellung der Produkte erfolgt durch Aminolyse von Zuckersäurelactonen.

Man nutzt für den optimalen erfindungsgemäßen Erfolg zwischen 1 bis 20 Gew.-% vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, Ceramide, Ceramidderivate und/oder Pseudoceramide bezogen auf die gesamte Formulierung.

Als weitere einsetzbare Verbindungsklasse gelten erfindungsgemäß die Tenside und hier besonders die anionischen Tenside und/oder nichtionischen Tenside und/oder amphoteren Tenside und/oder kationischen Tenside, wobei vorzugsweise mindestens ein anionisches Tensid und mindestens ein amphoteres Tensid enthalten sind.

Anionische Tenside gemäß der vorliegenden Erfindung können aliphatische Sulfate wie Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Dialkylethersulfate, Monoglyceridsulfate und aliphatische Sulfonate wie Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Ethersulfonate, n-Alkylethersulfonate, Estersulfonate, und Lingninsulfonate sein. Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind Fettsäurecyanamide, Sulfobernsteinsäureester, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate.

Besonders bevorzugt sind Fettalkoholethersulfate als anionische Tenside, die allein oder in Kombination mit weiteren ethoxylierten Fettalkoholethersulfaten eingestzt werden können. Besonders bevorzugt ist eine Kombination von mehreren, z.B. zwei, und ganz besonders bevorzugt eine Kombination von drei Fettalkoholethersulfaten mit unterschiedlichen Ethoxylierungsgraden. Dabei beträgt die EO-Kettenlänge bevorzugt zwischen 1 und 40, besonders bevorzugt zwischen 2 und 10. Die Kettenlänge dieser Fettalkoholethersulfate beträgt bevorzugt 12 (C<sub>12</sub>) und/oder 14 (C<sub>14</sub>) Kohlenstoffatome. Aber auch eine Kombination von Fettalkoholsulfaten und ethoxylierten Fettalkoholethersulfaten ist als anionischer Anteil der Tenside bevorzugt.

Nichtionische Tenside im Rahmen der vorliegenden Erfindung können Alkoxylate sein wie Polyglycolether, Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, endruppenverschlossene Polyglycolether, Mischether und Hydroxymischether und Fettsäurepolyglycolester sein. Ebenfalls verwendbar sind Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere und Fettsäurealkanolamide und Fettsäurepolyglycolether. Eine wichtige Klasse nichtionischer Tenside, die erfindungsgemäß verwendet werden kann, sind die Polyol-Tenside und hier besonders die Glucotenside, wie Alkylpolyglucosid und Fettsäureglucamide. Besonders bevorzugt sind dabei die Alkylpolyglykoside.

Alkylpolyglykoside sind Tenside, die durch die Reaktion von Zuckern und Alkoholen nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können, wobei es je nach Art der Herstellung zu einem Gemisch monoalkylierter, oligomerer oder polymerer Zucker kommt. Bevorzugte Alkylpolyglykoside können Alkylpolyglucoside sein, wobei besonders bevorzugt der Alkohol ein langkettiger Fettalkohol oder ein Gemisch langkettiger Fettalkohole ist und der Oligomerisierungsgrad (DP) der Zucker zwischen 1 und 10 liegt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Alkylpolyglykoside, vorzugsweise Alkylpolyglucoside, mit C8- bis C12-Alkylresten und einem Polymerisierungsgrad von 1 bis 5, insbesondere 1,4 bis 2,5, besonders bevorzugt.

Fettsäurepolyhydroxylamide (Glucamide) sind acylierte Reakionsprodukte der reduktiven Aminierung eines Zuckers (Glucose) mit Ammoniak, wobei als Acylierungsmittel in der Regel langkettige Fettsäuren, langkettige Fettsäureester oder langkettige Fettsäurechloride genutzt werden. Dabei entstehen sekundäre Amide, wenn man statt mit Ammoniak mit Methylamin oder Ethylamin reduziert, wie z.B. in SÖFW-Journal 1993, 119, 794-808, beschrieben wird. Bevorzugt benutzt man Kohlenstoffkettenlängen von C<sub>6</sub> bis C<sub>12</sub> im Fettsäurerest

Zu den Amphotensiden, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, zählen die Alkylbetaine, Acetylbetaine, Alkylamidobetaine, Imidazoliniumbetaine und Aminopropionate, genauso wie die Sulfobetaine und Biotenside. Besonders bevorzugt sind die Betaine, wobei die Alkyl-, Acetylbetaine und/oder Alkylamidobetaine ganz besonders bevorzugt sind.

In den erfindungsgemäßen Handgeschirrspülmitteln haben sich Mengen von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, anionischer Tenside und von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, amphoterer Tenside sowie gegebenenfalls von 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 12 Gew.-%, nichtionischer Tenside als günstig erwiesen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung dienen Fettalkoholethersulfate als anionische Tenside, Betaine als amphotere Tenside und Alkylpolyglykoside als nichtionische Tenside.

Die erfindungsgemäßen Mittel können noch weitere Inhaltsstoffe aufweisen, die zusammenfassend Nicht-Tensid-Komponenten genannt werden. Dazu zählen vor allem Lösungsvermittler, Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel, Verdickungsmittel sowie Farb- und Duftstoffe und andere in Handgeschirrspülmitteln übliche nichttensidische Inhaltsstoffe. Diese Nicht-Tensid-Komponenten werden in Mengen von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 25 Gew.-%, in den Handgeschirrspülmitteln eingesetzt.

Als Lösungsvermittler, etwa für Farbstoffe und Parfümöle, können beispielsweise Alkanolamine, Polyole wie Ethylenglycol, Propylenglycol-1,2, Glycerin und andere ein- und
mehrwertige Alkohole sowie Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest dienen.

Dementsprechend enthalten erfindungsgemäße Handgeschirrspülmittel in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung

- A) 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, Ceramide, Ceramidderivate und/oder Pseudoceramide,
- B) 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, anionische Tenside,
- C) 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, amphotere Tenside,
- D) 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 25 Gew.-%, Nicht-Tensid-Komponenten,
- E) nichtionische Tenside 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 12 Gew.-% und

#### F) Wasser.

Dabei gelten für die einzelnen oben angeführten nicht-tensidischen Inhaltsstoffe die folgenden bevorzugten Bereiche von

- D1) 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% Lösungsmittel wie monofunktionale niedere Alkohole mit bis zu 8 C-Atomen, vorzugsweise Ethanol,
- D2) 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, pH-Stellmittel wie organische Säurekomponenten, vorzugsweise Zitronensäure,
- D3) 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, Riechstoffe,
- D4) 0 bis 7 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%, NaCl, und
- D5) 0 bis 10 Gew.-% andere übliche Inhaltsstoffe.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand betrifft die Verwendung eines oder mehrerer Ceramide und/oder Ceramidderivate und/oder Pseudoceramide aus den Verbindungsklassen

- a) Ester der Alkylbernsteinsäure mit Fettalkoholen,
- b) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide,
- c) N-acylierte Mono- und/oder Bis-aminosäureoligohydroxyalkylamide,
- d) Ester von Fettsäuren mit Hydroxyalkylglucosiden,
- e) Ester von N-disubstituierten Dicarbonsäureamiden mit Alkoholen,
- f) Ester von N-disubstituierten Alkylbernsteinsäureamiden mit Alkoholen,
- g) Disubstituierte Amide von Hydroxycarbonsäureestern oder Lactonen,
- h) acylierte Zuckermonosäurefettalkylamide,
- i) Oligohydroxydicarbonsäurederivate und
- j) Dicarbonsäureesterderivate mit einem Diacyloxypropylrest insbesondere Alkylbernsteinsäurealkylhalbester, als Bestandteil(e) von hautschonenden Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr.

WO 99/24535 PCT/EP98/06893

- 14 -Beispiele

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sollen an folgenden Beispielen veranschaulicht werden.

Inhaltsstoff	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4
C12-14-Alkylethersulfat (2 EO),	10	10	10	10
Na-Salz				
C12-14-Alkylsulfat, Na-Salz	6	6		
C12-14-Alkylethersulfat (3,6 EO),	-	-	10	10
Na-Salz				
Laurinsäuremonoethanolamid	-	-	1,5	1,5
C12-16-Alkylpolyglucosid	2	2	-	-
(DP = 1,4)				
Dimethyl-(C8-18-acylamido-	1,5	1,5	1,5	1,5
propyl)-ammonium-acetobetain				- , -
Pseudoceramid (z.B. Formel (I),	1	2	1	2
z.B. Hexadecylbernsteinsäure-				_
behenylhalbester)				
NaCl	1,3	1,3	1	. 1
Ethanol	5	5	5	5
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	Ad 100
pH-Wert	6,8	6,8	6,8	6,8

Dabei wurde die Hautschonung der Pseudoceramide zunächst von Experten auf dem Gebiet der Handgeschirrspülmittelformulierung durch sensorische Methoden überprüft.

Zur sensorischen Prüfung des Hautgefühls (Hautweichheit, Hautfeuchtigkeit) werden zuerst Hände und Unterarme mit einem neutralen Produkt (z.B. einem Alkylethersulfat, 1 %ige Lösung in Wasser) vorgewaschen und mit Wasser gespült. Nach dem Vorwaschen wird gut abgetrocknet. Der Unterarm, der zuerst gewaschen werden soll, und die Hand, die zuerst wäscht, werden erneut angefeuchtet. Dann gibt man ca. 0,5 g einer der obigen Rezepturen mit einem Dosierspender auf den Unterarm und verteilt 20 Sekunden lang mit Handteller und Handballen. Nach Ablauf der Zeit spült man den Arm und die Hand ohne Mechanik einmal mit 38°C warmen Wasser ab, tupft vorsichtig trocken und wiederholt den Waschvorgang mit

WO 99/24535 PCT/EP98/06893

- 15 -

ca. 0,5 g einer entsprechenden Rezeptur ohne Ceramid, Ceramidderivat bzw. Pseudoceramid auf dem zweiten Unterarm, tupft wieder trocken und dann muß man mindestens 5 Minuten nachtrocknen lassen. Dann prüft man, ob Unterschiede erkennbar werden. Am Arm erfolgt dies, indem man mit den Fingerkuppen oder mit den Fingern (Innen- oder Außenfläche) langsam über den Arm gleitet. Bei einem sehr rauhen Arm kann man auch noch nach Gehör unterscheiden. Bei einem stumpfen Hautzustand schiebt sich die Haut am Handgelenk unterhalb des Handballens beim Darübergleiten mit weg. Am Handballen oder in der Handinnenfläche können Unterschiede mit den Fingerkuppen ertastet werden. Die Bewertung von Hautweichheit und Hautfeuchtigkeit erfolgt jeweils auf einer Skala von 1 bis 7.

10 Prüfpersonen (5 männlich, 5 weiblich, Alter 20 bis 40 Jahre) wurden mit der erfindungsgemäßen Methode vertraut gemacht und für die Beurteilung der sensorischen Parameter geschult. Bei der Auswahl der Prüfpersonen wurde darauf geachtet, daß keine Hautdefekte und nur geringe Behaarung an den Armen und Händen, keine Schwielen an den Fingern und keine Störungen des Nervensystems oder des Blutkreislaufs vorlagen.

Die Prüfungen wurden 1 Stunde nach einer gründlichen Reinigung der Unterarme und Hände mit einem neutralen Reinigungsmittel (C12-14-Alkylethersulfat (2 EO), Natrium-Salz, 1 Gew.-%ige wäßrige Lösung) durchgeführt.

Die Rezepturen wurden mit und ohne Pseudoceramide (Aktivsubstanz wurde gegen Wasser ausgetauscht) untersucht. Ein positiver Effekt der Hautschonung und Hautmilde bei Anwesenheit von Pseudoceramid wurde durch das Prüfpanel bestätigt.

Auch andere Ceramide, Ceramidderivate und Pseudoceramide zeigten einen günstigen Einfluß auf die Haut, wenn sie in Handgeschirrspülmittelformulierungen eingesetzt wurden.

Ceramide, Ceramidderivate und Pseudoceramide zeigten auch in anderen tensidischen Handgeschirrspülmittelzusammensetzungen einen günstigen Einfluß der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf die Hautschonung der Handgeschirrspülmittel.

5

10

20

### - 16 -Patentansprüche

- Handgeschirrspülmittel in Form einer wäßrigen Tensidzubereitung, enthaltend wenigstens ein Ceramid und/oder Ceramidderivat und/oder Pseudoceramid zur Hautschonung, ein Tensid oder eine Tensidmischung und gegebenenfalls mindestens eine Nicht-Tensid-Komponente sowie Wasser, wobei die Pseudoceramide aus den Verbindungsklassen
  - a) Ester der Alkylbernsteinsäure mit Fettalkoholen,
  - b) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide,
  - c) N-acylierte Mono- und/oder Bis-aminosäureoligohydroxyalkylamide,
  - d) Ester von Fettsäuren mit Hydroxyalkylglucosiden,
  - e) Ester von N-disubstituierten Dicarbonsäureamiden mit Alkoholen,
  - f) Ester von N-disubstituierten Alkylbernsteinsäureamiden mit Alkoholen,
  - g) Disubstituierte Amide von Hydroxycarbonsäureestern oder Lactonen,
  - h) acylierte Zuckermonosäurefettalkylamide,
  - i) Oligohydroxydicarbonsäurederivate und
- j) Dicarbonsäureesterderivate mit einem Diacyloxypropylrest ausgewählt sind.
  - Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Tensid oder die Tensidmischung ausgewählt ist aus der Gruppe der anionischen Tenside und/oder nichtionischen Tenside und/oder amphoteren Tenside und/oder kationischen Tenside, wobei vorzugsweise mindestens ein anionisches Tensid und mindestens ein amphoteres Tensid enthalten sind.
  - 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es
- A) 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, Ceramide, Ceramidderivate und/oder Pseudoceramide.
  - B) 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, anionische Tenside,
  - C) 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, amphotere Tenside,
  - D) 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 25 Gew.-%, Nicht-Tensid-Komponenten,
- 30. E) nichtionische Tenside 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 12 Gew.-% und
  - F) Wasser
  - enthält.

-WO 99/24535

- 17 -

- 4. Mittel nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennz ichnet, daß es Fettalkoholethersulfate als anionische Tenside, Betaine als amphotere Tenside und Alkylpolyglykoside als nichtionische Tenside enthält.
- 5. Mittel nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es als anionische Tenside eine Kombination von anionischen Tensiden, bevorzugt "mehrerer Fettalkoholethersulfate (EO-Kettenlänge: 1-40, vorzugsweise 2-10), vorzugsweise von Fettalkoholethersulfaten mit 12 (C<sub>12</sub>) und/oder mit 14 (C<sub>14</sub>) Kohlenstoffatomen, enthält.
- 6. Mittel nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es Alkylpolyglykoside, bevorzugt Alkylpolyglucoside, mit C8- bis C12-Alkylresten und einem Polymerisierungsgrad von 1 bis 5, vorzugsweise 1,4 bis 2,5, enthält.
- 7. Mittel nach einem der vorgenannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Alkylund/oder Acetylbetaine enthält.
  - 8. Mittel nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es als Nicht-Tensid-Komponenten
    - D1) 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, monofunktionale niedere Alkohole mit bis zu 8 C-Atomen, vorzugsweise Ethanol,
    - D2) 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis zu 1 Gew.-%, organische Säurekomponenten, vorzugsweise Zitronensäure,
    - D3) 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, Riechstoffe,
    - D4) 0 bis 7 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%, NaCl, sowie
- D5) 0 bis 10 Gew.-% andere übliche Inhaltsstoffe enthält.
  - Verwendung eines oder mehrerer Ceramide und/oder Ceramidderivate und/oder Pseudoceramide aus den Verbindungsklassen
  - a) Ester der Alkylbernsteinsäure mit Fettalkoholen,
    - b) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide.
    - c) N-acylierte Mono- und/oder Bis-aminosäureoligohydroxyalkylamide,
    - d) Ester von Fettsäuren mit Hydroxyalkylglucosiden,
    - e) Ester von N-disubstituierten Dicarbonsäureamiden mit Alkoholen,
- f) Ester von N-disubstituierten Alkylbernsteinsäureamiden mit Alkoholen.

20

30

- WO 99/24535 PCT/EP98/06893

- 18 -

- g) Disubstituierte Amide von Hydroxycarbonsäureestern oder Lactonen,
- h) acylierte Zuckermonosäurefettalkylamide,
- i) Oligohydroxydicarbonsäurederivate und
- j) Dicarbonsäureesterderivate mit einem Diacyloxypropylrest,
- insbesondere Alkylbernsteinsäurealkylhalbester, als Bestandteil(e) von hautschonenden Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/Li 98/06893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D1/52 C11D1/66 C11D1/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document. with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to daim No.	
X	WO 92 06157 A (PROCTER & GAMBLE) 16 April 1992	1,2,8,9	
A	see page 16, line 33 - page 25, line 27; claim 10	3–7	
X	WO 94 12467 A (UNILEVER ) 9 June 1994	1,2	
Â	see page 5, line 1 - page 7, line 7 see page 8, line 1 - line 5; claim 1	3-6,8,9	
Α	"PSEUDOCERAMIDES IN CONSUMER PRODUCTS" RESEARCH DISCLOSURE, no. 394, February 1997, page 96 XP000698514 see the whole document/	1,2,9	

X Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
<ul> <li>Special categories of cited documents:</li> <li>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</li> <li>"E" earlier document but published on or after the international filing date</li> <li>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</li> <li>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</li> <li>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</li> </ul>	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 March 1999	12/04/1999
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Saunders, T

1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

t tional Application No PCT/EP 98/06893

	PCT/EP 98/06893				
C.(Continu	Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category '	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8335 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 83-750951 XP002096866 & JP 58 125797 A (SHISEIDO CO LTD) , 26 July 1983 see abstract	1,2,4,5,			
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9306 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 93-047472 XP002096867 & HU 206 516 B (BENKO B), 30 November 1992 see abstract	1-3,8			
A	PETERSEN R D: "CERAMIDES KEY COMPONENTS FOR SKIN PROTECTION" COSMETICS & TOILETRIES, vol. 107, February 1992, pages 45-49, XP000749868 see the whole document	1,9			

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Informati atent family members

PCT/E<sub>1</sub> 98/06893

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date	
WO 92	206157	Α	16-04-1992	AT	105332 T	15-05-1994
				AU	663855 B	26-10-1995
				AU	8742591 A	28-04-1992
				CA	2092185 A,C	29-03-1992
				CN	1061795 A,B	10-06-1992
				CZ	9300405 A	13-04-1994
				DE	69101928 D	09-06-1994
				DE	691 <b>01</b> 928 T	13-10-1994
				DK	550652 T	10-10-1994
				EG	19520 A	29-06-1995
				EP	0550652 A	14-07-1993
				ES	2052392 T	01-07-1994
				FI	931363 A	26-03-1993
				HU	213735 B	29-09-1997
				HU	64381 A	28-12-1993
				ΙE	64631 B	23-08-1995
				JP	6501730 T	24-02-1994
				NO	301283 B	06-10-1997
				NZ	240039 A	27-04-1995
				PL	169553 B	30-08-1996
				PT	99085 A	31-08-1992
				SK	25793 A	07-07-1993
				TR	25928 A	01-11-1993
WO 94	112467	Α	09-06-1994	US	5352387 A	04-10-1994
				AU	5562494 A	22-06-1994
				CA	2149122 A	09-06-1994
				DE	69309955 D	22-05-1997
				DE	69309955 T	21-08-1997
				EP	0670827 A	13-09-1995
				ES	2102184 T	16-07-1997
				JP	8503478 T	16-04-1996
				JP	2657116 B	24-09-1997
				ZA	9308670 A	19-05-1995

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

tionales Aktenzeichen CT/EP 98/06893

KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES PK 6 C11D1/52 C11D1/66 IPK 6 C11D1/66 C11D1/94

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### **B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )

IPK 6 A61K C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAG				
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit ei			

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 92 06157 A (PROCTER & GAMBLE) 16. April 1992	1,2,8,9
Α	siehe Seite 16, Zeile 33 - Seite 25, Zeile 27; Anspruch 10	3-7
X	WO 94 12467 A (UNILEVER ) 9. Juni 1994	1,2
Α	siehe Seite 5, Zeile 1 - Seite 7, Zeile 7 siehe Seite 8, Zeile 1 - Zeile 5; Anspruch 1	3-6,8,9
Α	"PSEUDOCERAMIDES IN CONSUMER PRODUCTS" RESEARCH DISCLOSURE, Nr. 394, Februar 1997, Seite 96 XP000698514 siehe das ganze Dokument	1,2,9
	-/	

	111 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11
X	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
	entrenmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
- eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12/04/1999

17. März 1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Saunders, T

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int S Aktenzeichen
PCT/ET 98/06893

	g) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
1	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	nden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8335 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 83-750951 XP002096866 & JP 58 125797 A (SHISEIDO CO LTD) , 26. Juli 1983 siehe Zusammenfassung		1,2,4,5,
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9306 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 93-047472 XP002096867 & HU 206 516 B (BENKO B) , 30. November 1992 siehe Zusammenfassung		1-3,8
4	PETERSEN R D: "CERAMIDES KEY COMPONENTS FOR SKIN PROTECTION" COSMETICS & TOILETRIES, Bd. 107, Februar 1992, Seiten 45-49, XP000749868 siehe das ganze Dokument		1,9

1

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich

lie zur selben Patentfamilie gehören

onales Aktenzeichen
CT/EP 98/06893

Im Recherchenberic angeführtes Patentdoku		Datum der Veröffentlichung		litglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO 9206157	A	16-04-1992	AT	105332 T	15-05-1994	
	• • •		AU	663855 B	26-10-1995	
			AU	8742591 A	28-04-1992	
			CA	2092185 A,C	29-03-1992	
			CN	1061795 A,B	10-06-1992	
			CZ	9300405 A	13-04-1994	
			DE	69101928 D	09-06-1994	
			DE	69101928 T	13-10-1994	
•			DK	550652 T	10-10-1994	
			EG	19520 A	29-06-1995	
			EP	0550652 A	14-07-1993	
			ES	2052392 T	01-07-1994	
			FI	931363 A	26-03-1993	
			HU	213735 B	29-09-1997	
			HU	64381 A	28-12-1993	
			ΙE	64631 B	23-08-1995	
			JP	6501730 T	24-02-1994	
			NO	301283 B	06-10-1997	
			NZ	240039 A	27-04-1995	
			PL	169553 B	30-08-1996	
			PT	99085 A	31-08-1992	
			SK	25793 A	07-07-1993	
			TR	25 <b>9</b> 28 A	01-11-1993	
WO 9412467	Α	09-06-1994	US	5352387 A	04-10-1994	
			AU	5562494 A	22-06-1994	
			CA	2149122 A	09-06-1994	
			DE	69309955 D	22-05-1997	
			DE	69309955 T	21-08-1997	
			EP	0670827 A	13-09-1995	
			ES	21 <b>0</b> 2184 T	16-07-1997	
			JP	8 <b>50</b> 3478 T	16-04-1996	
			JP	2657116 B	24-09-1997	
			ZA	9308670 A	19-05-1995	